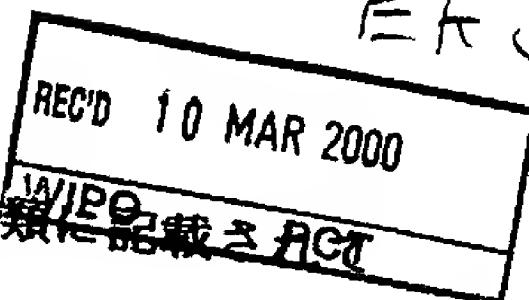


PCT/JP 99/07227  
22.02.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

09/856973



三六〇

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。  
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1998年12月24日

出 願 番 号  
Application Number:

平成10年特許願第365947号

出 願 人  
Applicant(s):

日立化成工業株式会社

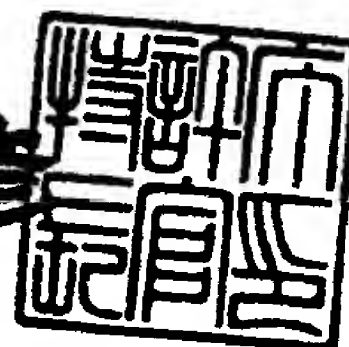
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 2月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3003419

【書類名】 特許願  
【整理番号】 10004180  
【提出日】 平成10年12月24日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08L 63/00  
C08L 79/00  
【発明の名称】 印刷配線板用樹脂組成物及びそれを用いた印刷配線板  
【請求項の数】 5  
【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式  
会社 下館研究所内  
【氏名】 富岡 健一

---

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式  
会社 下館研究所内  
【氏名】 高野 希

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式  
会社 下館研究所内  
【氏名】 福田 富男

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式  
会社 下館研究所内  
【氏名】 宮武 正人

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式  
会社 下館研究所内  
【氏名】 水野 康之

【特許出願人】

【識別番号】 000004455

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100071559

【弁理士】

【氏名又は名称】 若林 邦彦

【電話番号】 03-5381-2409

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010043

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

---

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

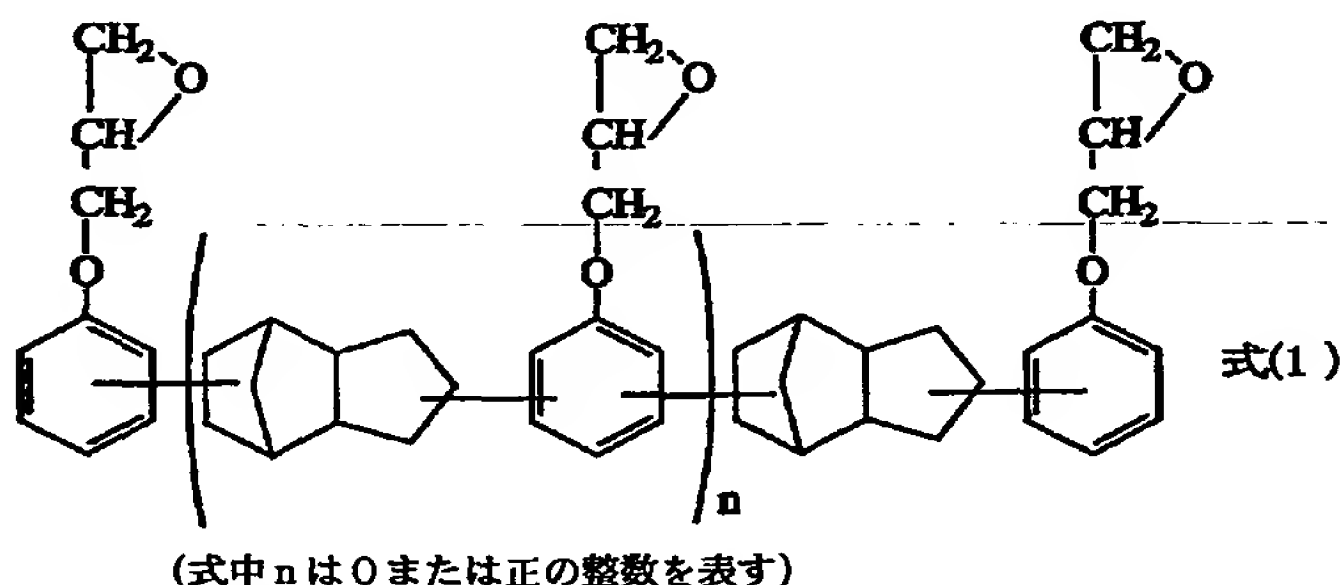
【書類名】 明細書

【発明の名称】 印刷配線板用樹脂組成物及びそれを用いた印刷配線板

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物、(B) エポキシ樹脂、(C) 硬化促進剤、(D) 酸化防止剤を含む印刷配線板用樹脂組成物において、(B) エポキシ樹脂が式(1)で表されるジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエン-フェノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂を主成分とする印刷配線板用樹脂組成物。

【化1】



【請求項2】 (A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物 100重量部に対して (B) エポキシ樹脂を 50～250重量部、(C) 硬化促進剤を 0.1～5重量部、(D) 酸化防止剤を 0.1～20重量部含む請求項1に記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項3】 (C) 硬化促進剤が鉄、銅、亜鉛、コバルト、ニッケル、マンガ、スズの有機金属塩または有機金属錯体及びイミダゾール類化合物とを併用した請求項1または請求項2に記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項4】 (D) 酸化防止剤がフェノール系酸化防止剤または硫黄有機化合物系酸化防止剤の中から選ばれる1種以上である請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の印刷配線板用樹脂組成物をワニス化し、基材に含浸、乾燥して得られるプリプレグの少なくとも1

枚以上を用い、その片面又は両面に金属箔を積層し、加熱加圧成形して得られる印刷配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が高く、誘電特性、耐湿耐熱性、絶縁信頼性に優れた印刷配線板用樹脂組成物及びそれを用いた印刷配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、コンピュータと通信機器が一体化した高度通信情報化が進展している。コンピュータはダウンサイジングにより小型システム化し、それにも従来の大型機並の処理能力が要求されている。また、急速に普及している携帯電話、パーソナルコンピュータ等に代表される情報端末機器は、小型化、軽量化、高性能化が進められている。これらに搭載される印刷配線板は高密度化及び薄型化が進められており、耐熱性や絶縁信頼性が高いことが要求されている。さらに、信号の高速化や高周波数化に対応するため、比誘電率及び誘電正接の低い材料が求められている。このような要求に対応するため、エポキシ樹脂組成物を用いた印刷配線板は耐熱性向上の手法として多官能エポキシ樹脂をジシアンジアミドで硬化させる方法や多官能フェノール樹脂で硬化させる方法等が行われている。

【0003】

また耐熱性に優れるエポキシ樹脂印刷配線板の誘電特性を改善することを目的として以下に示す提案がなされている。例えば、エポキシ樹脂を特開昭60-135425号公報に示されているポリ-4-メチル-1-ペンテン、特開昭61-126162号公報に示されているフェノール類付加ブタジエン重合体、特開昭62-187736号公報に示されている末端カルボキシ基変性ポリブタジエン、特開平4-13717号公報に示されているプロパルギルエーテル化芳香族炭化水素などと反応させる方法がある。また、特開昭57-83090号公報に示されているように樹脂層に中空粒子を混在させる、特開平2-203594号公報に示されているフッ素樹脂粉末を配合する、特開平3-84040号公報に

示されている基材に芳香族ポリアミド繊維を用いる、特開平4-24986号公報に示されているようにガラス布基材フッ素樹脂プリプレグとガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグを重ねて用いる方法等がある。

#### 【0004】

一方、エポキシ樹脂系の材料以外で高い耐熱性と低い誘電特性を兼ね備える樹脂材料としてシアネートエステル樹脂やBT樹脂（ビスマレイミドートリアジン樹脂）等の樹脂材料も提案されている。しかし、これらは吸水率が高く、接着性、吸湿時の耐熱性等に劣るという欠点があった。

#### 【0005】

そこで、シアネートエステル樹脂やBT（ビスマレイミドートリアジン）樹脂の上記欠点を改良するため、特開昭63-54419号公報に示されているフェノールノボラックのグリシジルエーテル化物、特開平3-84040号公報に示されているビスフェノールAのグリシジルエーテル化物等のエポキシ樹脂、特開平2-286723号公報に示されている臭素化フェノールノボラックのグリシジルエーテル化物等のエポキシ樹脂を併用させる方法等がある。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

多官能エポキシ樹脂をジシアンジアミドで硬化させる方法では、ジシアンジアミド硬化系は吸湿性が高くなる欠点があり、半導体パッケージ用途での高い絶縁信頼性を満足することは困難となっている。特に絶縁材料上または絶縁材料内に配線や回路パターンあるいは電極などを構成する金属が、高温環境下、電位差の作用によって絶縁材料上または絶縁材料内を移行する金属マイグレーション（電食）の発生は非常に大きな問題となってきた。また、多官能フェノール樹脂で硬化させる方法では、多官能フェノール硬化系の樹脂硬化物が剛直となり、スルーホールドリル加工時などに微少なクラックが発生しやすく、この微少クラックから金属マイグレーションが発生することが懸念されており、高い絶縁信頼性を満足できない。

#### 【0007】

さらに、特開昭60-135425号公報、特開昭61-126162号公報

及び特開昭 62-187736 号公報に示されているようなポリ-4-メチル-1-ペンテン、フェノール類付加ブタジエン重合体、末端カルボキシ基変性ポリブタジエン等の炭化水素系重合体とエポキシ樹脂を反応させる方法は、誘電率は低くなるもののエポキシ樹脂本来の耐熱性を損なうという問題点があった。また、特開平 4-13717 号公報に示されているプロパルギルエーテル化芳香族炭化水素等と反応させる方法は、耐熱性は高いものの特殊な樹脂を使うためコストが非常に高くなるという問題点があった。

## 【0008】

また、特開昭 57-83090 号公報や特開平 2-203594 号公報に示されているような樹脂層に中空粒子を混在させる方法やフッ素樹脂粉末を配合する方法、特開平 3-84040 号公報や特開平 4-24986 号公報に示されているような基材に芳香族ポリアミド繊維を用いる方法や、ガラス布基材フッ素樹脂プリプレグを重ねて用いる方法では、積層板としての誘電率は低くなるものの従来のガラス布基材エポキシ樹脂積層板と比べ機械特性が低下するという問題点があった。

## 【0009】

また、特開平 3-84040 号公報に示されているようなエポキシ樹脂をシアネートエステル樹脂に配合する方法では接着性は改善されるものの、吸水率の低減や吸湿時の耐熱性の改善には大きな効果が見られない。特開昭 63-54419 号公報に示されているようなエポキシ樹脂を併用させる方法では、 $T_g$ の低下をある程度抑えたり、吸湿時の耐熱性及び金属との接着性は改善できるものの、吸水率が高くなるという欠点があり、また加工性の改善には大きな効果が見られない。また、特開平 2-286723 号公報に示されている臭素化フェノールノボラックのグリシジルエーテル化物では、加工性、吸湿時の耐熱性の改善や耐燃性は付加できるものの吸水性が悪化するという問題を残している。

## 【0010】

本発明は耐熱性、接着性等の特性を損なうことなく、優れた誘電特性と低い吸水率を有する印刷配線板用樹脂組成物及びこれを用いた印刷配線板を提供することを目的とした。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するため、(A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物と(B) エポキシ樹脂を用いて高い耐熱性、接着性、絶縁信頼性を有し、且つ優れた誘電特性と低い吸水率を併せ持つ印刷配線板用樹脂組成物及びこれを用いた印刷配線板を提供するため鋭意検討した結果、

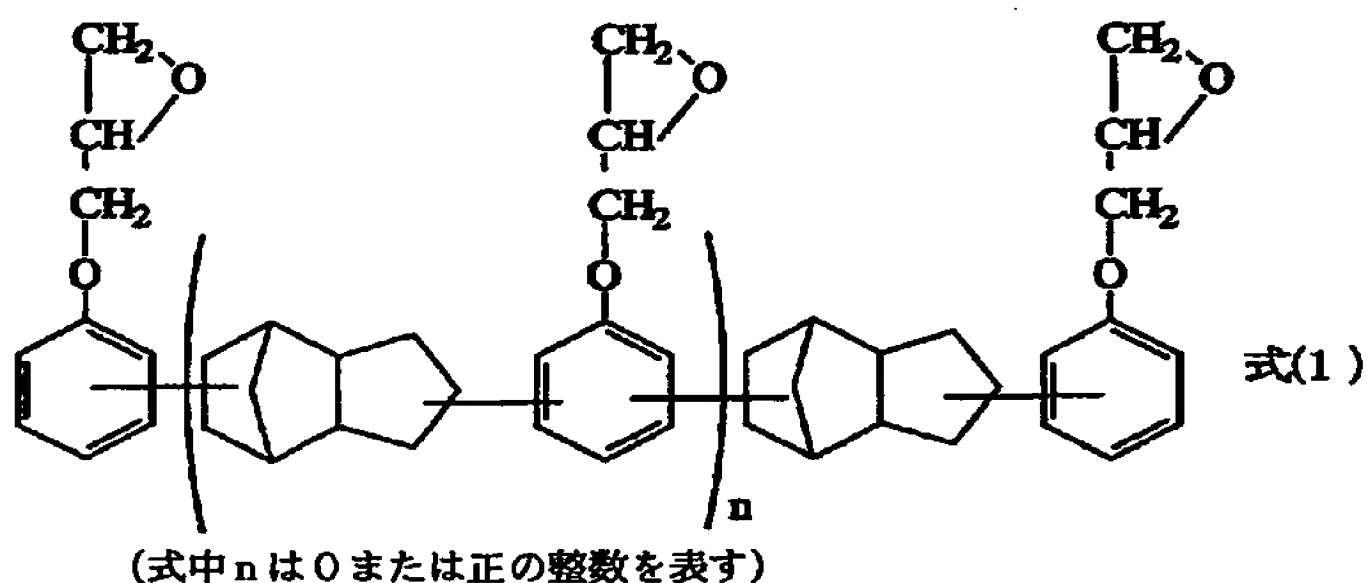
(B) エポキシ樹脂の主成分に式(1)に示したジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエン-フェノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂を用い、さらに(D) 酸化防止剤を用いることで上記特性を満足できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち、本発明は(A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物、(B) エポキシ樹脂、(C) 硬化促進剤、(D) 酸化防止剤を含む印刷配線板用樹脂組成物において、(B) エポキシ樹脂が式(1)で表されるジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエン-フェノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂を主成分とする印刷配線板用樹脂組成物である。

【0013】

【化2】



【0014】

また、本発明は(A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物100重量部に対して(B) エポキシ樹脂を50～250重量部、(C)



）硬化促進剤を 0.1～5 重量部、（D）酸化防止剤を 0.1～20 重量部含むと好ましい印刷配線板用樹脂組成物であり、（C）硬化促進剤が鉄、銅、亜鉛、コバルト、ニッケル、マンガン、スズの有機金属塩または有機金属錯体及びイミダゾール類化合物とを併用すると好ましく、（D）酸化防止剤がフェノール系酸化防止剤または硫黄有機化合物系酸化防止剤の中から選ばれる 1 種以上であると好ましい印刷配線板用樹脂組成物である。

【0015】

また、本発明は上記した印刷配線板用樹脂組成物をワニス化し、基材に含浸、乾燥して得られるプリプレグの少なくとも 1 枚以上を用い、その片面又は両面に金属箔を積層し、加熱加圧成形して得られる印刷配線板である。

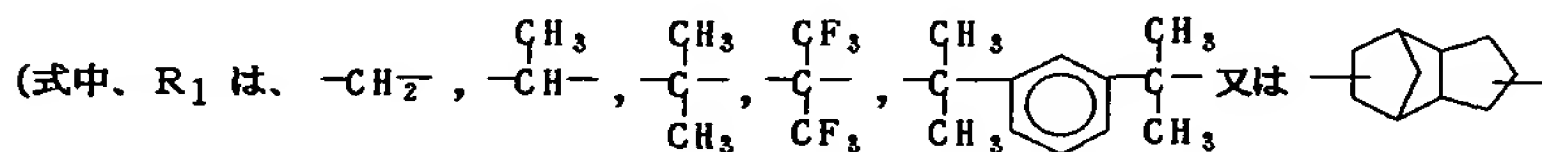
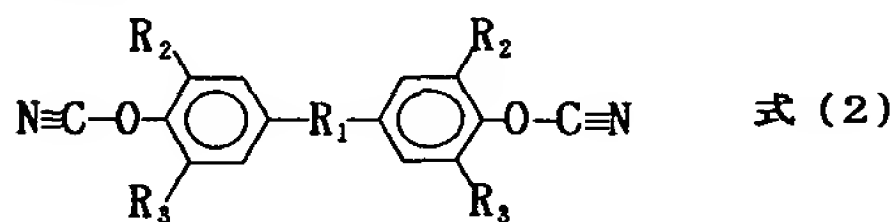
【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の印刷配線板用樹脂組成物に用いる（A）1 分子中に 2 個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物は、式（2）で表される 2,2-ビス（4-シアネートフェニル）プロパン、ビス（3,5-ジメチル-4-シアネートフェニル）メタン、2,2-ビス（4-シアネートフェニル）-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、 $\alpha, \alpha'$ -ビス（4-シアネートフェニル）-*m*-ジイソプロピルベンゼンなどが挙げられる。

【0017】

【化 3】



$\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  は、 $-\text{H}$ または炭素数=1～4の低級アルキル基を示し、それぞれ同じであっても異なってもよい)

【0018】

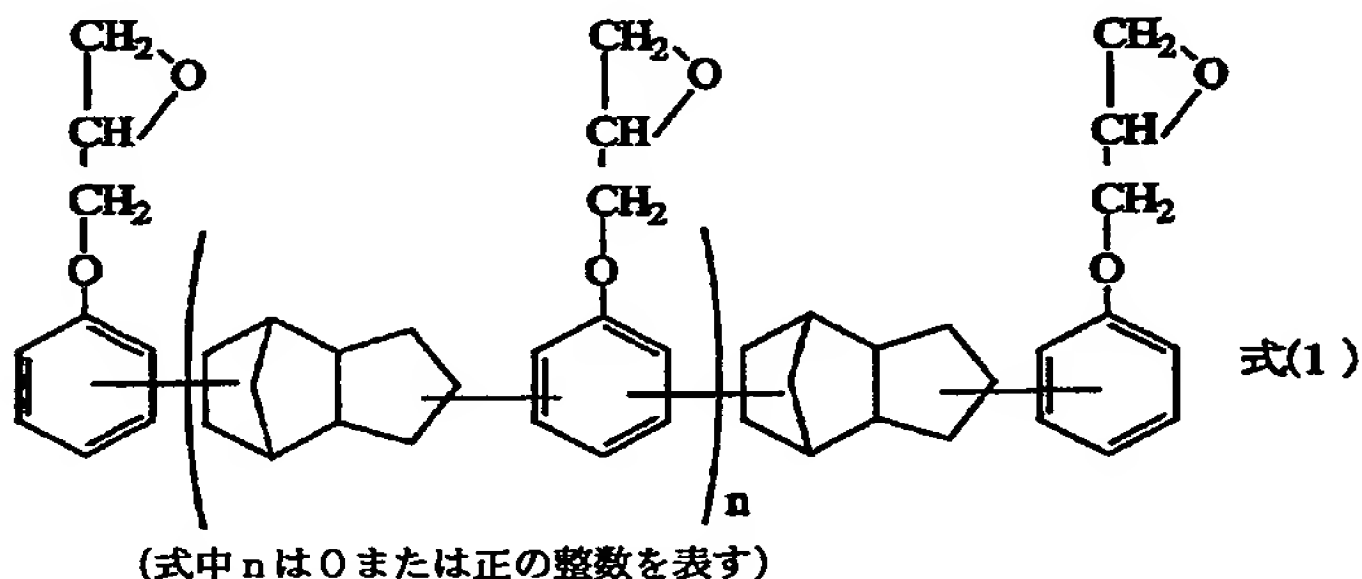
上記の(A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物のモノマは結晶性が高く、これらのモノマを溶剤でワニス化する場合、固形分濃度にもよるがワニス中で再結晶する場合がある。そのため上記シアネート化合物モノマを予めプレポリマ化して用いるのが好ましい。

【0019】

本発明の印刷配線板用樹脂組成物において用いる(B)エポキシ樹脂は、式(1)で表されるジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエン-フェノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂を主成分とし、これと他の1分子中に2個以上のエポキシ基を持ったエポキシ樹脂を併用してもよい。(B)のエポキシ樹脂は、主成分として式(1)を用い、残りが他の1分子中に2個以上のエポキシ基を持ったエポキシ樹脂であり、2種類のエポキシ樹脂の場合、式(1)のエポキシ樹脂を50重量%以上用い、3種類以上では式(1)を最も多く配合するものである。

【0020】

【化4】



【0021】

併用するエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。さらに印刷配線板としての耐燃性を確保するため臭素化エポキシ樹脂を配合

することが好ましい。臭素化エポキシ樹脂としては、例えば臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂や臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられ、その配合量は全樹脂に対する臭素含有量が 10 重量%以上となるよう配合することが好ましい。誘電特性の点から臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂を配合することが好ましい。

#### 【0022】

本発明の印刷配線板用樹脂組成物において用いる (B) エポキシ樹脂の配合量は、(A) 1 分子中に 2 個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物 100 重量部に対して (B) エポキシ樹脂を 50～250 重量部とすることが好ましい。50 重量部未満では吸湿時の耐熱性が悪化する傾向を示し、250 重量部を超えると誘電特性の悪化やガラス転移温度 ( $T_g$ ) が低下する傾向を示すため好ましくない。

#### 【0023】

本発明の印刷配線板用樹脂組成物において用いる (C) 硬化促進剤は、(A) 1 分子中に 2 個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物のシアナト基の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物と、(B) エポキシ樹脂のグリシジル基の硬化反応をそれぞれ促進させる触媒機能を有する化合物を併用することが好ましい。具体的には (A) 1 分子中に 2 個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物のシアナト基の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物として、鉄、銅、亜鉛、コバルト、ニッケル、マンガン、スズの有機金属塩または有機金属錯体等がある。その配合量は (A) 1 分子中に 2 個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物 100 重量部に対して 0.05～3 重量部配合することが好ましい。0.05 重量部未満では触媒機能に劣り硬化時間が長くなる。また、3 重量部を超えるとワニスや、プリプレグの保存安定性に劣るようになる。また、(B) エポキシ樹脂のグリシジル基の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物としてはアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、イミダゾール類化合物、有機リン化合物、第二級アミン、第三級アミン、第四級アンモニウム塩等が挙げられるが、グリシジル基の触媒機能としてはイミダゾール化合物がもっとも良好であるのでこれを使用するのが好ましい。その配合量はエポキシ

樹脂 100 重量部に対して 0.05～3 重量部配合することが好ましい。0.05 重量部未満では触媒機能に劣り硬化時間が長くなる。また、3 重量部を超えるとワニスや、プリプレグの保存安定性に劣るようになる。そして両者の硬化促進剤を併用する場合、その合計は、(A) 1 分子中に 2 個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物 100 重量部に対して 0.1～5 重量部とすることが好ましい。0.1 重量部未満では触媒機能に劣り硬化時間が長くなる。また、5 重量部を超えるとワニスや、プリプレグの保存安定性に劣るようになる。

#### 【0024】

本発明の印刷配線板用樹脂組成物において用いる (D) 酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、硫黄有機化合物系酸化防止剤が用いられる。フェノール系酸化防止剤の具体例としては、ピロガロール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールなどのモノフェノール系や 2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)などのビスフェノール系及び 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3'-5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンなどの高分子型フェノール系が挙げられる。フェノール系酸化防止剤の中でも、特にビスフェノール系酸化防止剤が効果の点で好ましい。硫黄有機化合物系酸化防止剤の具体例としては、ジウラリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート等がある。これらの酸化防止剤は何種類かを併用してもよい。本発明の (D) 酸化防止剤は (A) 1 分子中に 2 個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物 100 重量部に対して 0.1～20 重量部配合することが好ましい。0.1 重量部未満では絶縁特性の向上は見られず、20 重量部を超えると逆に絶縁特性は低下する傾向を示す。

#### 【0025】

本発明の印刷配線板用樹脂組成物では、必要に応じて充填剤及びその他の添加剤を配合することができる。必要に応じて配合される充填剤としては、通常、無機充填剤が好適に用いられ、具体的には溶融シリカ、ガラス、アルミナ、ジルコ

ン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、窒化珪素、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、チタン酸カリウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウムなどが、粉末又は球形化したビーズとして用いられる。また、ウイスキー、単結晶繊維、ガラス繊維、無機系及び有機系の中空フィラーなども配合することができる。

## 【0026】

本発明の印刷配線板用樹脂組成物は加熱硬化させることにより誘電特性、耐熱性、絶縁信頼性に優れ且つ、低吸水性である印刷配線板の製造に供せられる。すなわち、本発明の印刷配線板用樹脂組成物を溶剤に溶解していったんワニス化し、ガラス布等の基材に含浸し乾燥することによってまずプリプレグを作製する。ついでこのプリプレグの任意枚数とそのプリプレグの片面若しくは上下に金属箔を重ねて加熱、加圧成形することにより印刷配線板または金属張積層板とすることができる。

## 【0027】

本発明の印刷配線板用樹脂組成物をワニス化する場合、溶剤は特に制限するものではないが、ケトン系、芳香族炭化水素系、エステル系、アミド系、アルコール系等が用いられる。具体的には、ケトン系溶剤として、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等が、芳香族炭化水素系としては、トルエン、キシレン等が、エステル系溶剤としてはメトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、ブトキシエチルアセテート、酢酸エチル等が、アミド系溶剤としてはN-メチルピロリドン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等が、アルコール系溶剤としてはメタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル等が挙げられる。これらの溶剤は1種または2種以上を混合して用いてもよい。

## 【0028】

一般的なエポキシ樹脂の硬化反応は、エポキシ基の開環に伴い極性の高い水酸基が生成するため、低誘電率化には限界がある。また、フェノール類付加ポリブタジエンなどの炭化水素系重合体に代表される特殊な硬化剤を用いた場合、エポキシ樹脂本来の耐熱性を損ねたり、多官能フェノール樹脂等で硬化させた場合と比べガラス転移温度が低い、コスト高になるなどの問題がある。一方、低極性、剛直かつ対称性構造のトリアジン骨格を有するシアネートエステル樹脂の硬化物は低誘電率及び低誘電正接でかつ高いガラス転移温度を有するものの、接着性、吸湿時の耐熱性等の問題がある。この問題を改善するためシアネートエステル樹脂に従来のビスフェノールA、臭素化ビスフェノールAをベースとしたエポキシ樹脂を併用する樹脂組成物は吸水率の上昇や金属との接着性等の問題が発生する。本発明の印刷配線板用樹脂組成物は従来のエポキシ樹脂系印刷配線板用樹脂組成物や上記したシアネートエステル樹脂とエポキシ樹脂と併用した樹脂組成物と比べて、ガラス転移温度が高く、誘電特性、耐熱性、低吸水性、絶縁信頼性に優れた印刷配線板用樹脂組成物及びそれを用いた印刷配線板を得ることができる。

## 【0029】

## 【実施例】

以下、具体例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

## 【0030】

## (実施例1)

(A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物として2, 2-ビス(4-シアネートフェニル)プロパンのプレポリマ(Arocy B-30、旭チバ株式会社製商品名、シアネート当量139)、(B) エポキシ樹脂としてジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂(HP7200H、大日本インキ化学工業株式会社製商品名、エポキシ当量287)と臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ESB400T、住友化学工業株式会社製商品名、エポキシ当量401)を表1に示す配合量でメチルエチルケトンに溶解し、(C) 硬化促進剤としてナフテン酸コバルトと2-メチルイミダゾール(2MZ)を、(D) 酸

化防止剤としてピロガロールを表 1 に従って配合し、不揮発分 70 重量%の印刷配線板用樹脂組成物ワニスを作製した。

【0031】

(実施例 2)

実施例 1 において、(A) 1 分子中に 2 個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物の 2, 2-ビス(4-シアネートフェニル)プロパンのプレポリマをビス(3, 5-ジメチル-4-シアネートフェニル)メタンのプレポリマ(Aracy M-30、旭チバ株式会社製商品名、シアネート当量 219)に代えて表 1 に示す配合量でメチルエチルケトンに溶解し、実施例 1 においてナフテン酸コバルトをナフテン酸亜鉛に、2-メチルイミダゾールを 2-エチル-4-メチルイミダゾールに、ピロガロールを 4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)に代えて表 1 に示す配合とした他は実施例 1 と同様にして印刷配線板用樹脂組成物ワニスを作製した。

【0032】

(実施例 3)

実施例 1 において、(C) 硬化促進剤のナフテン酸コバルトをナフテン酸マンガンに、2-メチルイミダゾール(2MZ)を 2-ウンデシルイミダゾール(C<sub>11</sub>Z、四国化成株式会社製商品名)に代えて表 1 に示す配合にした他は実施例 1 と同様にして印刷配線板用樹脂組成物ワニスを作製した。

【0033】

(比較例 1)

実施例 1 においてピロガロールを配合しなかった他は実施例 1 と同様にして印刷配線板用樹脂組成物ワニスを作製した。

【0034】

(比較例 2)

実施例 1 においてエポキシ樹脂をビスフェノール A 型エポキシ樹脂(DER 331L、ダウケミカル日本株式会社製商品名、エポキシ当量 185)のみとし、表 1 に示す配合量でメチルエチルケトンに溶解し、実施例 1 においてピロガロールを配合しなかった他は実施例 1 と同様にして印刷配線板用樹脂組成物ワニスを

作製した。

【0035】

(比較例3)

実施例1においてエポキシ樹脂を配合せず表1に示す配合とし、その他は実施例1と同様にして印刷配線板用樹脂組成物ワニスを作製した。

【0036】

(比較例4)

エポキシ樹脂として臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ESB400T、住友化学工業株式会社製商品名、エポキシ当量401)、硬化剤としてフェノールノボラック樹脂(HP850N、日立化成工業株式会社製商品名、水酸基当量106)を当量比1:1の割合で配合しメチルエチルケトンに溶解して、2-メチルイミダゾール、4,4'-チオビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)を表1に従って配合して不揮発分70重量%の印刷配線板用樹脂組成物ワニスを作製した。

【0037】

実施例1~3及び比較例1~4のワニスを0.2mm厚のガラス布(坪量210g/m<sup>2</sup>)に含浸し160℃で5分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ4枚と上下に厚み18μmの銅箔を積層し、170℃、2.45MPaの条件で1時間プレス成形し銅張積層板を製造した。次いで、銅張積層板の銅をエッチングにより除去した後、積層板のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)、比誘電率、はんだ耐熱性、吸水率、耐電食性、耐燃性を評価した。

なお、評価方法は、下記のようにして行った。

ガラス転移温度(T<sub>g</sub>):熱機械分析法(TMA法)により測定した。

誘電特性:ノイマン社製広帯域誘電特性測定装置(間隙変化法)により評価した。

はんだ耐熱性:50mm×50mmにカットした試験片をプレッシャークーラーにより121℃、0.22MPaの条件で3h吸湿処理した後、260℃のはんだ浴に20秒間浸漬し試験片の状態を目視により観察し、ふくれ、ミーズリングのないものを○、ミーズリングの発生したものを△、フクレの発生したものを



×とした。

吸水率：50mm×50mmにカットした試験片をプレッシャークッカーにより121℃、0.22MPaの条件で3h吸湿処理し、吸湿処理前後の重量差より吸水率を算出した。

耐電食性：スルーホール穴壁間隔を350μmとしたテストパターンを用いて、各試料について400穴の絶縁抵抗を経時的に測定した。試験条件は、85℃、90%RH雰囲気中100V印加して行い、導通破壊が発生するまでの時間を測定した。

耐燃性：UL94垂直試験法に準拠して評価した。

測定、評価結果を表1に示した。

【0038】

【表1】

| 項目          |                   | 実施例 |     |     | 比較例 |     |     |     |
|-------------|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|             |                   | 1   | 2   | 3   | 1   | 2   | 3   | 4   |
| シアネートエポキシ樹脂 | Arocy B-30        | 100 | -   | 100 | 100 | 100 | 100 | -   |
| エポキシ樹脂      | Arocy M-30        | -   | 100 | -   | -   | -   | -   | -   |
| エポキシ樹脂      | DER331L           | -   | -   | -   | -   | 90  | -   | -   |
|             | HP7200H           | 95  | 70  | 95  | 95  | -   | -   | -   |
|             | ESB400T           | 55  | 50  | 55  | 55  | -   | -   | 100 |
| 硬化剤         | HP850N            | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 26  |
| 硬化促進剤       | ナフテン酸コハート         | 0.5 | -   | -   | 0.5 | 0.5 | 0.5 | -   |
|             | ナフテン酸亜鉛           | -   | 0.5 | -   | -   | -   | -   | -   |
|             | ナフテン酸マンガソ         | -   | -   | 0.5 | -   | -   | -   | -   |
|             | 2MZ               | 1   | -   | -   | 1   | 1   | -   | 1   |
|             | 2E4MZ             | -   | 1   | -   | -   | -   | -   | -   |
|             | C <sub>11</sub> Z | -   | -   | 1   | -   | -   | -   | -   |
| 酸化防止剤       | ビニルアルコール          | 5   | -   | 5   | -   | -   | -   | -   |
|             | 4,4'-チオビス-(3-メチル  | -   | 5   | -   | -   | -   | -   | 5   |

## -6-tert-ブチルフェノール)

|      |            |      |      |      |     |     |     |      |
|------|------------|------|------|------|-----|-----|-----|------|
| 評価結果 | 比誘電率(1MHz) | 3.8  | 3.6  | 3.8  | 3.8 | 4.1 | 3.7 | 4.8  |
|      | ガラス転移温度(℃) | 190  | 200  | 195  | 190 | 170 | 230 | 130  |
|      | はんだ耐熱性     | ○    | ○    | ○    | ○   | ○   | ×   | ○    |
|      | 吸水率(wt%)   | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4 | 0.7 | 0.7 | 0.6  |
|      | 耐電食性(h)    | >500 | >500 | >500 | 280 | 280 | 290 | >500 |
|      | 耐燃性(UL-94) | V-0  | V-0  | V-0  | V-0 | V-1 | V-1 | V-0  |

## 【0039】

表1より、比較例1は酸化防止剤を配合していない積層板であり、耐電食性の評価結果である導通破壊までの時間が280時間と酸化防止剤を配合したものに比べ劣る。比較例2はエポキシ樹脂をビスフェノールA型エポキシ樹脂のみの配合としたものであり、誘電特性、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)、吸水率、耐燃性が、エポキシ樹脂にジシクロペンタジエンの骨格を含有するジシクロペンタジエーンフェノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂と、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂とを併用したものに比べ劣る。比較例3はエポキシ樹脂を配合しない場合であり、はんだ耐熱性、吸水率、耐燃性に劣る。比較例4はシアネートエステル樹脂を用いない積層板で、比誘電率が高くなり、また、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が低くなる。これらの比較例に対し、本発明の(A)1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物、(B)エポキシ樹脂、(C)硬化促進剤、(D)酸化防止剤を主成分として含む印刷配線板用樹脂組成物において(B)エポキシ樹脂が式(1)で表されるジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエーンフェノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂を主成分とする印刷配線板用樹脂組成物は、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)、比誘電率、耐熱性、吸水率、耐電食性に優れていることがわかる。

## 【0040】

## 【発明の効果】

本発明の印刷配線板用樹脂組成物は、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)、誘電特性、耐熱性、絶縁特性に優れ、且つ、低吸水性であることから、コンピュータ用途を始めとする優れた耐熱性、誘電特性、絶縁特性等を必要とする印刷配線板用樹脂と

特平 1 0 — 3 6 5 9 4 7

して好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性、接着性等の特性を損なうことなく、ガラス転移温度が高く、優れた誘電特性を有し、かつ金属マイグレーションの発生を抑え、高い絶縁信頼性を保ち、低吸水性を発現する印刷配線板用樹脂組成物及びこれを用いた印刷配線板を提供する。

【解決手段】 (A) 1 分子中に 2 個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物、(B) エポキシ樹脂、(C) 硬化促進剤、(D) 酸化防止剤を含む印刷配線板用樹脂組成物において、(B) エポキシ樹脂としてジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエン-フェノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂を主成分とする印刷配線板用樹脂組成物。それを用いてプリプレグとし加熱加圧成形した印刷配線板。

【選択図】 なし

特平 10-365947

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004455]

1. 変更年月日 1993年 7月27日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
氏 名 日立化成工業株式会社

